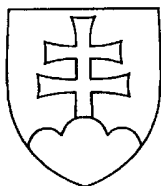


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ  
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **7. 5. 2002**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **101 23 863.0**  
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **16. 5. 2001**  
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**  
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **2. 3. 2004**  
Vestník ÚPV SR č.: **3/2004**  
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:  
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP02/05010**  
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/092891**

(11), (21) Číslo dokumentu:

**1407-2003**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> :

**D01F 1/10,  
D01F 6/04,  
D01F 6/06,  
D01F 6/46,  
C08G 65/332,  
C08L 71/02,  
C08L 23/02**

(71) Prihlasovateľ: **COGNIS DEUTSCHLAND GmbH & Co. KG, Düsseldorf, DE;**

(72) Pôvodca: **Wild Christine, Hilden, DE;  
Mathis Raymond, Düsseldorf, DE;  
Birnbrich Paul, Solingen, DE;  
Padurschel Petra, Mettmann, DE;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Interná hydrofilná prísada, spôsob jej výroby, jej použitie a spôsob výroby výrobkov s jej obsahom**

(57) Anotácia:  
Hydrofilné prísady pre syntetické vlákna obsahujúce polyolefíny, všeobecného vzorca (I), A-B-C-B-A, v ktorom A znamená skupinu R-COO, kde R je nasýtená, rozvetvená alebo lineárna alkylová skupina s 7 až 21 uhlíkovými atómami, B znamená skupinu (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>k</sub>, pričom n je celé číslo od 2 do 4 a k má vždy hodnotu od 1 do 15, C znamená lineárnu alebo rozvetvenú alkylénovú skupinu s minimálne 2 a maximálne 6 uhlíkovými atómami a skupina C môže prípadne byť prerušená atómami kyslíka.

SK 1407-2003 A3

Interná hydrofilná prísada, spôsob jej výroby, jej použitie a spôsob výroby výrobkov s jej obsahom

### Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka prísad na stálu internú hydrofilizáciu materiálov obsahujúcich polyolefíny, výhodnejšie polypropylénových vlákien.

### Doterajší stav techniky

V mnohých prípadoch je potrebné opatriť povrch výrobkov zo syntetických látok špeciálnymi efektmi, ktorých vytvorenie z technických dôvodov nie je možné vôbec alebo iba nedokonalou alebo z hospodárskych dôvodov iba nevýhodné. Takýmto efektom je napríklad zlepšenie zmáčavosti polárnymi kvapalinami ako je voda – technickou aplikáciou je tu napríklad oblasť výroby hygienických výrobkov.

Pri výrobe hygienických výrobkov, ako sú plienky alebo dámske vložky, ale aj utierky alebo geotkaniny sa na zachytenie kvapalín používajú absorbujúce materiály. Na zamedzenie priameho styku s absorbujúcim materiálom pri nosení a na zvýšenie komfortu nosenia sa tento materiál obaľuje tenkou vodou priepustnou netkanou textíliou. Takéto netkané textílie sa zvyčajne vyrábajú zo syntetických vlákien, ako sú polyolefínové alebo polyesterové vlákna, pretože výroba týchto vlákien je cenovo výhodná, majú dobré mechanické vlastnosti a dobrú termickú zaťažiteľnosť. Neošetrené polyolefínové alebo polyesterové vlákna nie sú ale vhodné na tento účel, pretože z dôvodu ich hydrofóbneho povrchu nemajú dostatočnú priepustnosť vodných kvapalín.

Principiálne je možné zaistiť vláknam potrebné hydrofilné vlastnosti dodatočným povrstvením s príslušnou preparáciou (externé prísady) alebo ich dostatočne hydrofilne zušľachtit' už prídavkom vhodných prísad pri výrobe vlákien (interné prísady). Posledný uvedený spôsob je opísaný vo WO 95/10648, pričom sú tam ako vhodné prísady uvedené diestery polyetylénglykolu s mastnými kyselinami prípadne ich deriváty. V príkladoch sú ako zvlášť výhodné opísané reakčné produkty kyseliny olejovej s polyetylénglykolom s molovou hmotnosťou 400. Z

nezverejnenej DE 100 155 54 prihlášky sú ďalej známe špeciálne reakčné produkty dvoch dielov kyseliny laurovej s polyetylénglykolmi, ktoré sú vhodné ako interné prísady na hydrofilizáciu polyolefínových vlákien.

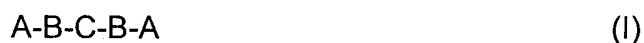
Takéto prísady sa spravidla spracujú spoločne s granulátom polyolefínu do predzmesi (masterbatch), ktorá sa pred spracovaním na vlákna alebo na iné finálne produkty ako taká pridáva ku granulátu polyméru a následne sa extruduje. Z hľadiska nákladov je ale želateľné, aby bolo možné takéto prísady priamo nadávkovať počas procesu extrúzie do vytlačacieho zariadenia. Pri pokuse použiť pre priame dávkovanie prísady podľa stavu techniky sa ale vyskytujú problémy so stabilitou prísad pri nízkych teplotách. Zlúčeniny majú teplotu zákalu vyššiu ako 20 °C. Pri použití zariadenia priameho dávkovania preto dochádza k vykryštalizovaniu zlúčenín a tým k upchatiu trysiek.

Úlohou predloženého vynálezu bolo pripraviť prísady na stálu hydrofilizáciu polyolefínových vlákien, ktoré nevykazujú vyššie uvedené nevýhody. Tieto prísady musia byť schopné prepožičať vláknám prípadne produktom dostatočnú hydrofilnosť, ktorá zostane zachovaná aj pri zaťažení, napríklad pri viacnásobnom, opakovanom namočení vodou, k akému dochádza pri praní.

Bolo zistené, že určité oligomérne estery majú požadované vlastnosti.

### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je interná hydrofilná prísada pre syntetické vlákna s obsahom polyolefínov, pričom prísady zodpovedajú všeobecnému vzorcu I



v ktorom A znamená vždy skupinu R-COO, pričom R je nasýtená, rozvetvená alebo lineárna alkylová skupina so 7 až 21 uhlíkovými atómami, B znamená skupinu  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_k$ , pričom n je celé číslo od 2 do 4 a k má vždy hodnotu od 1 do 15 a C znamená lineárnu alebo rozvetvenú alkylénovú skupinu s minimálne 2 a maximálne 6 uhlíkovými atómami, ktorá môže prípadne byť prerušená atómami kyslíka. Index k sa tu vzťahuje iba na jednotlivú skupinu B a neuvádza celkový počet skupín B v

molekule. Index k sa mení z dôvodu rozličných, technicky podmienených stupňov alkoxylácie jednotlivých molekúl a preto môže byť aj nepárny.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa získajú napríklad reakciou diolov, napríklad polyalkylénglykolov s alkoxidmi a následne s nasýtenými masnými kyselinami. Pritom musia byť k dispozícii dioly s 2 až 6 uhlíkovými atómami, ktoré tvoria stavebný kameň C prísad podľa vynálezu, ako aj etylénoxid, propylénoxid a/alebo butylénoxid, ktoré tvoria skupinu B zlúčenín podľa vynálezu. Voľné hydroxylové skupiny alkoxidov sa terminujú nasýtenými masnými kyselinami s 8 až 22 uhlíkovými atómami.

Dioly je výhodné zvoliť zo skupiny obsahujúcej 1,2-etándiol, 1,2-propándiol, 1,3-propándiol a 1,4-butándiol. Principiálne je možné použiť aj zmes diolov, pričom sa ukázalo byť výhodné zvoliť na reakciu len jeden diol. V závislosti od diolu, pomocou ktorého sa spustí proces syntézy, sa získajú zlúčeniny všeobecného vzorca I s rôznymi skupinami C. Výhodné je, ak táto dvojmocná skupina je skupina  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-(CH)CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  alebo  $(\text{CH}_2)_4$ .

Výhodné ale môže byť aj, keď skupina C obsahuje jeden alebo viaceré atómy kyslíka. Výhodnejšie platí toto pre prísadu, ktorá bola spustená na báze dietylénglykolu, dipropylénglykolu alebo podobnej éterovej zlúčeniny. Skupina C vo všeobecnom vzorci I je potom dvojmocná skupina  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  prípadne  $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_3\text{-O}$ .

Alkoxidy sú zvolené zo skupiny obsahujúcej etylénoxid, propylénoxid a butylénoxid, pričom tu sú možné ľubovoľné zmesi. Ak reagujú rôzne alkoxidy, môže sa alkoxylácia uskutočniť po blokoch alebo aj štatisticky. Počet alkoxidových jednotiek v zlúčeninách všeobecného vzorca I sa mení v rozsahu od celkovo 2 do 30, takže k môže vždy mať hodnotu od 1 do 15. Výhodné sú také zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých k môže byť vždy od 2 do 15 a výhodnejšie od 4 do 10 a najvýhodnejšie 10 alebo 5. Ďalej sú výhodné také zlúčeniny všeobecného vzorca I, ktoré obsahujú ako skupinu B aj etylénoxidové skupiny, výhodnejšie len etylénoxidové skupiny. Možné je ale použiť aj také zlúčeniny, ktoré obsahujú len propylénoxidové skupiny. Ďalej sú výhodné zmiešané alkoxyláty, výhodnejšie aj etylénoxidové a propylénoxidové skupiny. V týchto prípadoch by mal byť počet etylénoxidových skupín minimálne rovný počtu propylénoxidových skupín (PO) a

výhodnejšie by mal byť prítomný nadbytok etylénoxidových skupín (EO). Tu sú výhodné pomery EO:PO od 5:1 do 2:1.

Vhodné nasýtené mastné kyseliny, ktoré môžu tvoriť skupinu A zlúčenín podľa vynálezu, sú výhodnejšie zvolené zo skupiny obsahujúcej kyselinu oktánovú, kyselinu nonánovú, kyselinu dekánovú, kyselinu undekánovú, kyselinu dodekánovú, kyselinu tridekánovú, kyselinu tetradekánovú, kyselinu pentadekánovú, kyselinu hexadekánovú, kyselinu heptadekánovú a kyselinu oktadekánovú, ako aj kyselinu nonadekánovú, kyselinu arachovú a kyselinu heneikozánovú ako aj kyselinu dokožánovú. Výhodné sú také zlúčeniny všeobecného vzorca I, v ktorých R znamená nasýtenú alkylovú skupinu s 9 až 13, prípadne 9 až 11 uhlíkovými atómami. Najvýhodnejšie sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, ktoré sú na báze kyseliny dekánovej (C<sub>10</sub>) a undekánovej (C<sub>11</sub>).

Použitie nenasýtených kyselín je rovnako možné, ale zlúčeniny všeobecného vzorca I, ktorých skupiny vykazujú nenasýtenú funkcionalitu, majú nedostatočnú stabilitu voči oxidácii.

Na prekonanie v úvode uvedených problémov majú mať zlúčeniny všeobecného vzorca I výhodnejšie teplotu zákalu nižšiu ako 20 °C. Teplota zákalu v zmysle predloženého vynálezu sa stanovuje podľa DIN EN 23015: Skúmavka s teplomerom a testovaným produktom sa vloží do chladiaceho roztoku (etylénglykol/-voda približne 1:1, približne -20 °C z mrazničky) a chladí sa tak dlho, až kým nastane viditeľné zakalenie. Následne sa miešaním teplomerom pri izbovej teplote (21 °C) stanoví teplota, pri ktorej je produkt opäť úplne číry.

Výhodné sú pritom také zlúčeniny všeobecného vzorca I, ktorých teplota zákalu je nižšia ako 12 °C, výhodnejšie nižšia ako 10 °C a zvlášť výhodnejšie nižšia ako 6 °C. Mimoriadne výhodné sú zlúčeniny všeobecného vzorca I, ktorých teplota zákalu je nižšia ako 5 °C a najvýhodnejšie nižšia ako 3 °C.

Výhodné zlúčeniny, ktoré sú vhodné ako prísady v zmysle predloženého vynálezu, zodpovedajú všeobecnému vzorcu I, v ktorom R znamená lineárnu alkylovú skupinu s 9 uhlíkovými atómami, k má vždy hodnotu 5, n je 2 a C znamená skupinu CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) alebo R znamená lineárnu alkylovú skupinu s 11 uhlíkovými atómami, k má hodnotu 5, n je 2 a C znamená skupinu CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>). Ďalej je výhodné použitie hydrofilných prísad, u ktorých znamená A vo všeobecnom vzorci I

skupinu R-COO, pričom R je nasýtená, rozvetvená alebo lineárna alkylová skupina so 7 až 21 uhlíkovými atómami, B znamená vždy skupinu C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a C znamená skupinu CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O. Výhodná prísada všeobecného vzorca I obsahuje ako časť C dietylénglykolovú skupinu, ako skupinu B od 5 do 7 dielov EO a od 2 do 4 dielov PO, a skupina R znamená vždy zvyšok kyseliny laurovej.

Prísady podľa vynálezu je možné použiť samostatne alebo v ich vzájomnej zmesi. Okrem toho je možné pridať ďalšie prísady pre extrúziu prípadne výrobu polymérov známe zo stavu techniky.

V rámci vynálezu sa použijú prísady na stálu hydrofilizáciu materiálov obsahujúcich polyolefíny, výhodnejšie do vlákien, plošných útvarov, ako sú netkané textilie, fólie a peny.

Výhodnejšie sa prísady podľa vynálezu použijú do netkaných textílií prípadne pien. Pod penami sa tu, tak ako je v odbornom svete všeobecne bežné, rozumejú plasty, ktoré je možné z dôvodu existujúcich vnútorných dutín naplniť prísadami. Naplnenie by malo byť možné najjednoduchším spôsobom tak, že plastová pena podľa vynálezu, ktorú predstavuje porézny materiál, sa zmieša s minimálne jednou prísadou a s týmto sa zmieša pri teplote nižšej ako je teplota topenia základových polymérov použitých na výrobu plastovej peny ale pri teplote vyššej ako aj teplota topenia prísady; pritom prísada vtečie do vnútorných dutín plastovej peny, t.j. plastová pena z dôvodu svojej špeciálnej štruktúry absorbuje kvapalnú prísadu prakticky ako špongia.

Pokiaľ ide o materiál obsahujúci polyolefíny, vhodné sú všetky v súčasnosti známe typy polymérov a kopolymérov na báze etylénu prípadne propylénu. V zásade sú vhodné aj všetky zmesi čistých polyolefínov s kopolymérmi. Podobne je možné použiť hydrofilné prísady v zmesiach polyolefínov s inými syntetickými alebo prírodnými polymérmi, napríklad celulózou alebo konope na trvalé prepožičanie hydrofilných vlastností polyolefínovým vláknam.

Pre náuku vynálezu zvlášť vhodné typy polymérov sú uvedené v nasledujúcej zostave: poly(etylény) ako HDPE (polyetylén s vysokou hustotou), LDPE (polyetylén s nízkou hustotou), VLDPE (polyetylén s veľmi nízkou hustotou), LLDPE (polyetylén s lineárnou nízkou hustotou), MDPE (polyetylén so strednou hustotou), UHMPE (ultravysoký molekulový polyetylén), VPE (zosieťovaný polyetylén), HPPE (vysoko-

stlačený polyetylén); poly(propylény) ako je izotaktický polypropylén, syndiotaktický polypropylén, polypropylén vyrobený katalýzou metallocénom, húževnatý modifikovaný polypropylén, randomizované kopolyméry na báze etylénu a propylénu, blokové kopolyméry na báze etylénu a propylénu; EPM (poly[etylén-ko-propylén]); EPDM (poly[etylén-ko-propylén-ko-konjugovaný dién]).

Ďalšie vhodné typy polymérov sú: poly(styrén); poly(metylstyrén); poly(oxy-metylén); metallocénom katalyzované kopolyméry z alfa-olefínov alebo cykloolefínov ako norbornén-etylén-kopolyméry; kopolyméry obsahujúce minimálne 60 % etylénu a/alebo styrénu a menej ako 40 % monoméru ako je vinylacetát, ester kyseliny akrylovej, ester kyseliny metakrylovej, kyselina akrylová, akrylnitril, vinylchlorid. Príkladmi takýchto polymérov sú: poly(etylén-ko-etylakrylát), poly(etylén-ko-vinylacetát), poly(etylén-ko-vinylchlorid), poly(styrén-ko-akrylnitril). Vhodné sú ďalej očkované kopolyméry ako aj zmiešané polyméry, to znamená, zmesi polymérov, v ktorých sú okrem iného obsiahnuté vyššie uvedené polyméry, napríklad zmiešané polyméry na báze polyetylénu a polypropylénu.

V rámci predloženého vynálezu sú výhodné homopolyméry a kopolyméry na báze etylénu a propylénu. V jednom uskutočnení predloženého vynálezu sa ako polyolefín použije tomu zodpovedajúc výlučne polyetylén, v inom uskutočnení sa použije výlučne polypropylén, v ďalšom uskutočnení sa použijú kopolyméry na báze etylénu a propylénu.

V jednom zvlášť výhodnom uskutočnení vynálezu sa prísady použijú v polypropylénových vláknach. Takéto vlákna majú tavnú rýchlosť vyššiu ako od 10 do 1500 dg/min (merané pri 230 °C a 2,16 kg závaží), pričom výhodné môžu byť napríklad vlákna s od 150 do 1200 alebo od 20 do 25 prípadne od 400 do 1000 dg/min.

Ďalej sa vynález týka spôsobu výroby hydrofilných prísad všeobecného vzorca I pre syntetické vlákna obsahujúce polyolefíny, pričom reaguje diol, ktorý je zvolený zo skupiny obsahujúcej 1,2-etándiol, 1,2-propándiol, 1,3-propándiol alebo 1,4-butándiol alebo dietylénglykol alebo dipropylénglykol s alkoxidmi zvolenými zo skupiny obsahujúcej etylénoxid, propylénoxid a/alebo butylénoxid a následne sa reakčný produkt esterifikuje s nasýtenou, lineárnou alebo rozvetvenou mastnou kyselinou s 8 až 22 uhlíkovými atómami. Výhodné je v zmysle predloženej

technickej náuky použiť zmiešané alkoxylované produkty, ktoré výhodnejšie obsahujú etylénoxidové a propylénoxidové skupiny. Zvlášť výhodné sú také prísady všeobecného vzorca I, v ktorých C znamená alkylénovú skupinu prerušenú atómami kyslíka a B znamená vždy skupinu  $C_3H_6$ . Výhodnejšie C v takýchto zlúčeninách znamená dietylénglykolovú skupinu. A má potom vyššie uvedený význam.

Použitie zlúčenín všeobecného vzorca I podľa vynálezu ako interných prísad vo vláknoch obsahujúcich polyolefíny vedie k zlepšeniu hydrofilizácie vlákien, pričom sa súčasne dosiahne ešte dobrá absorpcia vody. Takto vlákna s interným pridaním hydrofilných prísad sú vhodné preto pre množstvo technických aplikácií, najmä v oblasti hygienických netkaných textílií alebo utierok.

Ďalej je nárokovaný spôsob výroby výrobkov, ktoré úplne alebo čiastočne obsahujú polyolefíny, pričom sa zmieša granulát polyméru, ktorý obsahuje výlučne alebo čiastočne polyolefíny, so zlúčeninami všeobecného vzorca I v množstve od 0,1 do 5 % hmotn. vzťahnuté na granulát, a následne sa známym spôsobom spracuje na vlákna alebo fólie, výhodnejšie extrúziou.

Ako výhodné sa ukázalo dodatočné upravenie extrudovaných a prísady obsahujúcich vlákien a fólií vodou. Aby sa zaistila optimálna hydrofilizácia, mala by táto dodatočná úprava nasledovať priamo a bezprostredne po extrúzii. Výhodnejšie sa táto úprava uskutoční tak, že sa extrudované produkty privádzajú do styku s vodou od 80 do 90 °C. Toto je možné uskutočniť striekaním, ponáraním alebo cez kotúče. Rovnako vhodná je úprava produktov vodnou parou, výhodnejšie prehriatou vodnou parou. Následne sa upravené produkty sušia.

Výrobky, výhodnejšie vlákna prípadne fólie, alebo plošné útvary ako netkané textílie z týchto vlákien, obsahujú prísady v množstvách od 0,1 do 5 % hmotn., výhodnejšie od 0,5 do 5 % hmotn. a najvýhodnejšie od 1,0 do 2,5 % hmotn. vzťahnuté na celkovú hmotnosť výrobku.

Ďalej sa vynález týka použitia zlúčenín všeobecného vzorca I ako interných hydrofilných prísad vo vláknoch alebo plošných útvaroch, najmä netkaných textíliách, obsahujúcich polyolefíny. Ich použitie ako externých prísad, teda napríklad ako zložiek externe aplikovanej preparácie je síce rovnako možné, ale nie je postatou predloženej prihlášky.

Netkané textílie je možné vyrobiť všetkými zo stavu techniky známymi spôsobmi výroby netkaných textílií, ako je napríklad opísané v Ullmannovej Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim 1994, strany 572 až 581. Výhodné sú pritom netkané textílie, ktoré boli vyrobené tak zvaným „dry -laid“-spôsobom (pokladané nasucho) alebo rúno-dýzovým prípadne spunbond-spôsobmi (viazaním) alebo v procese melt-blow (striekaním taveniny). Spôsob „dry laid“ vychádza zo strižových vlákien, ktoré sa zvyčajne rozdelia na jednotlivé vlákna mykaním a následne sa použitím aerodynamického alebo hydrodynamického spôsobu uložia ako nespevnená netkaná textília. Táto sa potom zvyčajne spojí termickým spracovaním na pevnú netkanú textíliu (takzvaný „thermobonding“). Pritom sa syntetické vlákna zohrejú do takej miery, že ich povrch sa topí a jednotlivé vlákna sa navzájom spoja na styčných miestach, alebo sa vlákna pokryjú prísadou, ktorá sa pri tepelnej úprave topí a takto navzájom spojí jednotlivé vlákna. Ochladením sa zlúčenina fixuje. Okrem tohto spôsobu sú prirodzene vhodné všetky ostatné spôsoby, ktoré sa v stave techniky používajú na spájanie netkaných textílií. Rúno vyrobené pod dýzou vychádza na rozdiel od tohto z jednotlivých vlákien, ktoré sa vyrobia spôsobom zvlákňovania taveniny z extrudovaných polymérov, ktoré sa pod vysokým tlakom pretláčajú cez zvlákňovaciu trysku. Vlákna vychádzajúce zo zvlákňovacej trysky sa preväzujú, vyrovnávajú a ukladajú ako netkaná textília, ktorá sa zvyčajne spevňuje pomocou „thermobonding“.

### Príklady uskutočnenia vynálezu

#### Syntéza prísad

Všeobecná receptúra syntézy pre prísadu podľa vynálezu 1 až 4: vždy X molov mastnej kyseliny zreagovalo s y molmi diolu v prítomnosti 0,5%  $H_3PO_2$  (50%-nej) pri 240 °C v dusíkovej atmosfére. Keď už neoddestilovávala žiadna voda, znížila sa teplota na 100 °C a evakovalo sa (15 mbar (1,5 kPa)). Keď bolo číslo kyslosti už jednu hodinu konštantné, mohla byť reakcia ukončená. Na tento účel sa  $H_3PO_2$  neutralizovala pri teplote 80 °C dvojnásobným prebytkom bezvodého uhličitanu sodného (približne 30 minút). Soli boli následne odfiltrované za pomoci pomocného prostriedku filtrácie (hyflo Celite).

#### Prísada 1

2,05 mol kyseliny dodekánovej reagovalo podľa vyššie uvedenej receptúry s 1,00 mol 1,2-propándiolu x 10 EO počas 9 hodín. Číslo kyslosti: 1,7; hydroxylové číslo: 7,9

#### Prísada 2

2,05 mol kyseliny dodekánovej reagovalo podľa vyššie uvedenej receptúry s 1,00 mol 1,2-propándiolu x 12 EO počas 9 hodín. Číslo kyslosti: 1,5; hydroxylové číslo: 6,6

#### Prísada 3

1,95 mol kyseliny dodekánovej reagovalo podľa vyššie uvedenej receptúry s 1,00 mol 1,3-propándiolu x 10 EO počas 8 hodín. Číslo kyslosti: 1,5; hydroxylové číslo: 11,4

#### Prísada 4

2,00 mol kyseliny dekánovej reagovalo podľa vyššie uvedenej receptúry s 1,00 mol 1,3-propándiolu x 10 EO počas 7 hodín. Číslo kyslosti: 1,6; hydroxylové číslo: 15,2

#### Test zmáčavosti

Na dokumentovanie účinku prísad 1 až 5 podľa vynálezu v granuláte polypropylénu bol uskutočnený ďalej opísaný test zmáčavosti.

#### Postup

1) Zmiešalo sa 600 g granulátu vysokomolekulárneho polypropylénu (komerčný produkt „Eltex PHY 671“ firmy Solvay) s 9,0 g (= 1,5 % hmotn.) látky testovanej na hydrofilnú úpravu. Táto zmes sa viedla cez lievnik do extrudéru (dvojjávitkový vytlačací stroj DSK 42/7 firmy Brabender OHG/Duisburg). Extrudér je - ako je odborníkovi známe - zariadenie na spracovanie plastov, ktoré je vhodné na kontinuálne zmiešavanie a plastifikáciu práškových ako aj granulátových termoplastov. Pod plniacim lievnikom sa okrem chladenia vodou, ktoré má zamedziť

predčasnému topeniu granulátu prípadne prášku, nachádzala aj protichodná dvojité závitovka, ktorá bola po dĺžka rozdelená na tri ohrevné zóny. Teplota ohrevných zón a počet otáčok dvojitej závitovky bolo možné regulovať cez dáta spracovávajúci Plast-Corder PL 2000, ktorý bol spojený cez PC-rozhranie s extrudérom. Pritom boli ohrevné zóny I, II a III nastavené vždy na teplotu 200 °C, pričom tieto tri ohrevné zóny boli chladené vzduchom, aby bola udržiavaná konštantná teplota. Zmes polypropylénového granulátu a testovanej látky bola automaticky vtiahnutá bežiacou dvojitou závitovkou do extrudéru a posúvaná pozdĺž závitovky. Počet otáčok bol nastavený na 25 otáčok za minútu, aby bolo zaistené dobré premiešanie a homogenizácia. Táto homogénna zmes sa následne dostala do trysky, ktorá predstavovala štvrtú ohrevnú zónu. Teplota tejto trysky bola nastavená na 200 °C - pri tejto teplote teda zmes opúšťala extrudér. Tryska bola zvolená taká, aby stredný priemer povrazca pri výstupe z tejto trysky bol v rozsahu približne od 2 do 3 mm. Tento povrazec sa granuloval, t.j. nasekal sa na malé kúsky, pričom sa nastavila dĺžka približne od 2 do 4 mm. Získaný granulát sa ochladil na 20 °C. Tento granulát sa premenil gravimetricky (t.j. pôsobením gravitačnej sily) v zariadení na zvlákňovanie taveniny pri teplote spracovania 280 °C (t.j. bola nastavená teplota taviacej hviezdice ako aj teplota zvlákňovacej trysky na 280 °C) na vlákna. Získané vlákna vykazovali vláknový titer v rozsahu od približne 10 do 30 dtex (1 dtex zodpovedá 1 g vlákna na 10000 m dĺžky vlákna). Následne sa namotalo 500 m tohto vlákna na kotúč s priemerom 6,4 cm. Tieto na kotúč namotané vlákna sa stiahli z kotúča a stiahnutý kruhovitý útvar sa stabilizoval stredovým zauzlením, pričom sa získal útvar tvaru „8“; tento útvar sa označoval ako „pradienko“.

2) Odmerný valec s objemom 1 l (sklenný valec s vnútorným priemerom 6,0 cm) sa naplnil destilovanou vodou s teplotou 20 °C a síce až po značku 1000 ml. Potom sa testované pradienko držalo takým spôsobom, aby pozdĺžny smer súhlasil s vertikálou odmerného valca, t.j. aby pradienko vyzeralo ako vertikálna „8“. Na najspodnejšiu časť tejto „8“ sa zavesilo závažie pozostávajúce s medeného drôtu, pričom hmotnosť medeného drôtu bola 0,2064 g Cu na 1 gram pradienka. Tento medený drôt sa na pradienko zavesil vo forme vinutia, pričom priemer vinutia medeného drôtu bol približne 1 až 2 cm; následne sa toto vinutie medeného drôtu stlačilo ľahkým stlačením medzi palcom a ukazovákom. Potom sa pradienko s

medeným závažím zavesilo nad hladinu vody v odmernom valci a síce tak, že spodná časť medeného závažia sa ponorila do vody a najspodnejšia časť pradienka sa nachádzala približne 2 mm nad vodnou hladinou. Potom sa pradienka uvoľnilo a pomocou stopiek sa meral čas v sekundách, ktorý potrebuje pradienka na to, aby sa úplne ponorilo do vody vrátane svojho horného okraja (úplný čas ponorenia). Začiatok a koniec meraného času boli definované tým, kedy najspodnejší koniec pradienka a rovnako horný koniec pradienka minuli značku 1000 ml. Táto prvá nameraná hodnota sa označila ako C1-hodnota („hodnota prvého cyklu zmáčania“).

3) Pradienka bolo bezprostredne po stanovení C1-hodnoty vybrané z odmerného valca, osušené ľahkými dotykmi buničiny a sušené 1 hodinu v cirkulačnej sušiarňi (typ UT 5042 EK firmy Heraeus) pri teplote 40 °C. Následne bol zopakovaný rok 2. Takto získaná hodnota v sekundách úplného času ponorenia sa označila ako C2-hodnota („hodnota druhého cyklu zmáčania“). Sušenie a stanovenie úplného času ponorenia boli znovu zopakované, pričom sa získala C3-hodnota („hodnota tretieho cyklu zmáčania“). Ak úplné časy ponorenia (C1- až C3-hodnoty) boli vyššie ako 180 sekúnd, príslušný cyklus sa ukončil.

## Výsledky

Test zmáčania je vyhovujúci, ak časy klesania C1 až C3 sú do 5 sekúnd. Výsledky testu prísad podľa vynálezu sú uvedené v tabuľke 1 a pre prísady stavu techniky v tabuľke 2. Teploty zákalu sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 1

Test zmáčania s PP-pradienkami s prísadami podľa výsledku

č.	Prísada	Hmotnosť pradienka v g	Hmotnosť Cu-závažia v g	Faktor = hmotnosť závažia/pradienka	Čas ponorenia C1 v s	Čas ponorenia C2 v s	Čas ponorenia C3 v s
1	POE (10) 1,2-propándiol-didodekanoát	1,5780	0,3263	0,2068	1,00	1,00	1,50
2	POE (12) 1,2-propándiol-didodekanoát	1,3399	0,2768	0,2066	1,32	1,28	2,25
3	POE (10) 1,3-propándiol-didodekanoát	1,5539	0,3209	0,2065	3,18	4,35	2,09
4	POE (7) 1,3-propándiol-didekanoát	1,2807	0,2632	0,2055	1,18	1,09	1,59

Na porovnanie sú uvedené v tabuľke 2 výsledky testu zmáčania pre prísady stavu techniky, podľa DE 100 155 54:

Tabuľka 2

Prísada	Hmotnosť pradienka v g	Hmotnosť Cu-závažia v g	Faktor = hmotnosť závažia/pradienka	Čas ponorenia C1 v s	Čas ponorenia C2 v s	Čas ponorenia C3 v s	Čas ponorenia C4 v s	Čas ponorenia C5 v s
1,5%PEG-400-dilaurát	1,7648	0,3630	0,2057	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3
1,5%PEG-400-dilaurát	1,7758	0,3673	0,2068	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3

Tabuľka 3 – Teploty zákalu prísad podľa vynálezu

Produkt	Teplota zákalu
1	2 °C
2	5 °C
3	3 °C
4	3 °C
PEG 400 dilaurát (porovnanie)	zakalený pri 25 °C

Ďalej bol uskutočnený vzostupný test („Wicking) a meraná absorpcia vody aditívovaných netkaných textílií, aby bol doložený účinok prísad podľa vynálezu. K tomuto účelu bola z polypropylénových vlákien vyrobená vždy meltblown-netkaná textília, pričom tieto vlákna obsahovali vždy 2 % hmotn. interných hydrofilných prísad.

Prísada A bol diester na báze PEG400, esterifikovaný s dvomi molmi kyseliny laurovej, podľa teórie WO 01/75199 prihlasovateľky.

Prísada B (podľa vynálezu) bol produkt spustený s dietylén glykolom, ktorý následne reagoval s etylénoxidom a propylénoxidom a následne boli koncové skupiny terminované kyselinou laurovou. Toto zodpovedalo vo vzorci I pre C skupinu  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ , s B skupiny EO a PO, pričom na 1 mol prísady bolo v molekule obsiahnutých celkovo 7 mol EO a 2 mol PO. Skupina A bola vždy jedna skupina kyseliny laurovej.

Na porovnanie bola testovaná jedna netkaná textília s neaditívanými vláknami.

#### A) Vzostupný test (Wicking-test)

Príprava:

Vystrihovanie vzorky netkanej textílie:

veľkosť: 225 mm x 85 mm

počet: 4

smer: pozdĺžny a priečny

Uskutočnenie:

1. Vloženie vzorky netkanej textílie do rámika
2. Ponorenie vloženej netkanej textílie s rámikom do destilovanej vody.
3. Odčítanie výšky vzostupu po 120 sekundách.

### Výsledky

	Výška vzostupu v mm
prísada A	0
prísada B	30
bez prísady	0

Netkané textilie aditívované podľa vynálezu vykazovali zreteľne lepšiu hydrofilizáciu ako produkty aditívované podľa stavu techniky.

### B) Absorpcia vody

Pri metóde testovania sa jedná o modifikovaný EDANA-test (kapitola 10.1-72):

#### Príprava:

Vystrihovanie vzorky netkanej textilie:

veľkosť: 120 mm x 120 mm

počet: 3

hmotnosť: minimálne 1,0 g (niekoľko textílií)

#### Uskutočnenie:

1. Odváženie vzorky netkanej textilie.
2. Ponorenie do destilovanej vody na 60 sekúnd (vzorku netkanej textilie zaťažiť).
3. Vertikálne povesenie v smere stroja a 120 sekúnd nechať odkvapkať.
4. Opätovné odváženie vzorky netkanej textilie.
5. 24 hodín nechať vysušiť.
6. Krok 1. až 5. dvakrát zopakovať.

Výpočet absorpcie (kapacity pohltienia vody)/ %:

$$X \% = \frac{\text{mokr\u00e1 hmotnosť} - \text{such\u00e1 hmotnosť}}{\text{such\u00e1 hmotnosť}} \times 100$$

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené výsledky absorpcie vody:

	Absorpcia vody v %
prísada A	1003
prísada B	935
bez prísady	129

Prísady podľa vynálezu vykazujú teda porovnateľne dobrú absorpciu vody ako produkty stavu techniky a sú preto alternatívou týchto.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Interná hydrofilná prísada pre syntetické vlákna obsahujúce polyolefíny, ktorá má všeobecný vzorec I



kde

A znamená skupinu R-COO, pričom R je nasýtená, rozvetvená alebo lineárna alkylová skupina so 7 až 21 uhlíkovými atómami,

B znamená skupinu  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_k$ , pričom n je celé číslo od 2 do 4 a k môže mať hodnotu od 1 do 15,

C znamená lineárnu alebo rozvetvenú alkylénovú skupinu s minimálne 2 a maximálne 6 uhlíkovými atómami, pričom skupina C môže prípadne byť prerušená jedným alebo viacerými atómami kyslíka.

2. Hydrofilná prísada podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že skupina R vo všeobecnom vzorci I znamená nasýtenú, lineárnu alkylovú skupinu s 9 až 13 uhlíkovými atómami a výhodnejšie s 9 až 11 uhlíkovými atómami.

3. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 a 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že k vo všeobecnom vzorci I môže mať hodnoty od 1 do 15, výhodnejšie od 4 do 10 a najvýhodnejšie hodnotu 5.

4. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že skupina C vo všeobecnom vzorci I znamená skupiny  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  alebo  $(\text{CH}_2)_4$ .

5. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že skupina C vo všeobecnom vzorci I znamená skupinu  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ .

6. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú - c a s a t ý m, že n vo všeobecnom vzorci I znamená číslo 2.

7. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú - c a s a t ý m, že skupina R vo všeobecnom vzorci I znamená lineárnu alkylovú skupinu s 9 uhlíkovými atómami, k má hodnotu 5, n je 2 a C znamená skupinu  $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_3)$ .

8. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú - c a s a t ý m, že skupina R vo všeobecnom vzorci I znamená lineárnu alkylovú skupinu s 11 uhlíkovými atómami, k má hodnotu 5, n je 2 a C znamená skupinu  $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_3)$ .

9. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú - c a s a t ý m, že skupina A vo všeobecnom vzorci I znamená skupinu R-COO, pričom R znamená nasýtenú, rozvetvenú alebo lineárnu alkylovú skupinu so 7 až 21 uhlíkovými atómami, B je vždy skupina  $\text{C}_3\text{H}_6$  a C znamená skupinu  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ .

10. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9, v y z n a č u j ú - c a s a t ý m, že má teplotu zákalu nižšiu ako  $12\text{ }^\circ\text{C}$ , výhodnejšie nižšiu ako  $10\text{ }^\circ\text{C}$  a najvýhodnejšie nižšiu ako  $6\text{ }^\circ\text{C}$ .

11. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 10, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že má teplotu zákalu nižšiu ako  $5\text{ }^\circ\text{C}$  a výhodnejšie nižšiu ako  $3\text{ }^\circ\text{C}$ .

12. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že skupina B vo všeobecnom vzorci I znamená zmes etylén-oxidových a propylénoxidových skupín.

13. Hydrofilná prísada podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, v y z n a č u - j ú c a s a t ý m, že skupina B vo všeobecnom vzorci I znamená propylén-oxidové skupiny.

14. Spôsob výroby hydrofilných prísad všeobecného vzorca I podľa nároku 1 pre syntetické vlákna obsahujúce polyolefíny, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že diol zvolený zo skupiny obsahujúcej 1,2-etándiol, 1,2-propándiol, 1,3-propándiol, 1,4-butándiol alebo dietylénglykol alebo dipropylénglykol reaguje s alkoxidmi zvolenými zo skupiny obsahujúcej etylénoxid, propylénoxid a/alebo butylénoxid a následne sa reakčný produkt esterifikuje nasýtenou, lineárnou alebo rozvetvenou mastnou kyselinou s 8 až 22 uhlíkovými atómami.

15. Použitie hydrofilnej prísady všeobecného vzorca I podľa nároku 1 na hydrofilizáciu vlákien alebo plošných útvarov, ktoré obsahujú výlučne alebo čiastočne polyolefíny.

16. Spôsob výroby výrobkov, ktoré úplne alebo čiastočne obsahujú polyolefíny, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa zmieša granulát polyméru, ktorý obsahuje výlučne alebo čiastočne polyolefíny, s hydrofilnými prísadami všeobecného vzorca I v množstve od 0,1 do 30 % hmotn. vztiahnuté na granulát, a následne sa známym spôsobom spracuje na vlákna alebo fóliu, výhodne extrúziou.

17. Spôsob podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ku granulátu polyméru sa pridajú zlúčeniny všeobecného vzorca I v množstve od 1 do 15 % hmotn. a výhodnejšie od 1 do 2,5 % hmotn.

18. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 16 až 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že výrobky získané extrúziou sa uvedú do styku s vodou a následne sa vysušia.

19. Spôsob podľa nároku 18, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že výrobky získané extrúziou sa uvedú do styku s vodou s teplotou od 80 do 90 °C alebo s vodnou parou.